

15-3-12

## 국부용융성장법으로 제조한 (Sm/Y)-Ba-Cu-O계 고온복합초전도체의 CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 초전도특성

### Superconducting Properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O High T<sub>c</sub> Composite Superconductors with CeO<sub>2</sub> Additive by Zone-Melt Textured Growth

김소정  
(So-Jung Kim)

#### Abstract

(Sm/Y)-Ba-Cu-O system high T<sub>c</sub> composite superconductors with / without CeO<sub>2</sub> additive were directionally grown by zone-melting process, having large temperature gradient, in air atmosphere. Cylindrical green rods of (Sm/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub> [(Sm/Y)1.8] composite oxides by cold isostatic pressing(CIP) method using rubber mold were fabricated. The microstructure and superconducting properties were investigated by XRD, SEM, TEM and SQUID magnetometer. The size of nonsuperconducting (Sm/Y)<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> inclusions of the melt-textured (Sm/Y)1.8 sample with CeO<sub>2</sub> additive were remarkably reduced and uniformly distributed within the superconducting (Sm/Y)1.8 matrix. Both samples, with / without CeO<sub>2</sub> additive, showed an onset T<sub>c</sub> ≥ 90 K and sharp superconducting transition. The critical current density J<sub>c</sub> value of the CeO<sub>2</sub> additive were 1×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> in 77 K, 0 Tesla.

**Key Words** : (Sm/Y)-B-C-O, Composites, CIP, CeO<sub>2</sub>, Zone-melting process

#### 1. 서 론

1987년에 임계온도 77 K 이상에서 초전도성이 나타나는 산화물계 YBCO 고온초전도체가 발견된 이래 활성화된 고온초전도체에 관한 연구는, 현재 응용 및 실용화를 위해 미국과 일본 등의 초전도분야 선진국에서 초전도응용기기를 중심으로 해서 그 연구가 한창이다. 이러한 산화물계 고온초전도체를 실용화하기 위해서는 무엇보다도 고자기장 영역에서의 고임계전류밀도값을 얻는 것이 필요시

되고 있다. 또한 이와 함께 실용화를 위해서 요구되어야 할 사항으로는 초전도재료의 공정분야에 대한 개선을 들 수 가 있다. 에너지 관련분야의 실용화를 위해서는 대부분 선재와 벌크 형태로 초전도체가 가공, 사용되고 있는 실정인 점에 비추어볼 때 고자기장하에서의 높은 임계전류밀도값을 갖는 초전도체 제조기술은 더더욱 절실하다고 볼 수 있다. 고전적인 세라믹 공정법으로 제조한 다결정급 고온초전도체의 경우에는 입계에서의 weak link가 전류흐름의 큰 장애요인으로 작용하고 있다. 초전도재료의 외적특성에 기인하는 결정입간의 grain boundary weak link문제를 해결하기 위해 여러가지 제조 공정법[1]이 도입되고 있는데, 이러한 방법중의 하나가 고온초전도체를 국부적으로 용융가열시켜 입계간의 각도를 저각입계로하는 국부용융

동해대학교 전기공학과  
(강원도 동해시 지흥동 산 119번지,  
Fax : 033-521-9407  
E-mail : sjkim@mail.donghae.ac.kr)  
2001년 11월 12일 접수, 2001년 11월 28일 1차 심사완료,  
2001년 12월 12일 2차 심사완료

성장공정법(zone-melt textured growth method)을 들 수가 있다. 이에 의하면, 초전도체내의 입계들을 일방향으로 성장시킴으로 인해 초전도체 전체적으로 단결정급의 매우 높은 임계전류밀도값을 갖는 고온초전도체의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다 [2,3]. 이와 같은 맥락에서 고자기장하에서 높은 임계전류밀도를 얻을 목적으로 현재 많은 연구가 시도되고 있는것이 YBCO계 고온초전도체의 Y자리에 희토류계원소(RE : Nd, Sm, Gd 등)를 치환시켜 얻어진 희토류계 고온초전도체(RE-B-C-O)이다 [4,5]. 그러나 이러한 희토류계 고온초전도체는 대기중에서 제조공정시 희토류계원소인 RE가 Ba자리로 치환되어 초전도특성이 현저하게 저하되는 문제점을 안고있어 OCMG(oxygen controlled melt growth)법 [6,7] 이라는 산소결핍용융공정을 도입해야하는 단점을 안고있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 YBCO계 고온초전도체에 희토류계 원소인 Sm을 치환한 (Sm/Y)-B-C-O계 고온복합초전도체를 합성해 제조하였으며, 이를 국부용융성장로(zone-melting furnace)를 이용해 대기중에서 일방향 용융 성장시켜 제조하였다. 국부용융성장공정에서의 일방향 성장변수로는 액상과 고상간 계면에서의 온도구배(G), 성장속도(R) 그리고 성장분위기를 들 수 있다. 본 연구에서는 온도구배가 약 300 °C/cm인 국부용융성장로를 이용해 용융 성장 실험을 행하였으며, 또한 이렇게 얻어진 고온복합초전도체를 초전도체 응용기기의 한 분야인 전류도입선으로의 실용화를 기할 목적으로 원통형상의 선재형태로 제조하였고, 일방향으로 용융 성장된 고온복합초전도체의 미세구조 및 초전도 특성을 평가해 보았다.

## 2. 실험

순도 99.9 % 이상의 초전도 분말을 초기조성  $(\text{Sm/Y})_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_x$  [이하  $(\text{Sm/Y})_{1.8}$ 이라 칭함]가 되도록 평량한 후, 900 °C의 온도에서 24시간 3번에 걸쳐 하소를 행하였고, 초기 분말의 미세화를 기할 목적으로 attrition milling을 분당 450 rpm의 회전속도로 zirconia zar에서 행하였다. 이렇게 해서 얻어진 초전도체의 분말은 sub-micron 크기의 아주 미세한 상태였다. 또한 고온복합초전도체의 비초전도상인  $(\text{Sm/Y})_{211}$  inclusion의 크기가 초전도특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 점

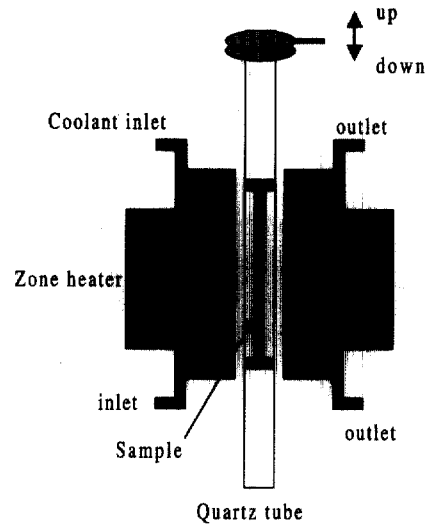


그림 1. 국부용융성장로의 장치개략도.

Fig. 1. Schematic apparatus for directional crystal growth using zone melt-textured growth method.

가제로  $\text{CeO}_2$ 를 1 wt% 첨가시킨 고온복합초전도체의 분말도 함께 준비하였다. 이러한 초기조성의 분말은 이후 국부용융성장실험을 행하기 위해 내, 외경이 각각 7 mm 와 5 mm 그리고 길이 약 10 cm 정도의 원통형상을 갖는 green rod로 제조되었으며, 이때의 green rod는 고무몰드(rubber mold)를 이용해 600 MPa의 압력하에서 냉간정수압성형(cold isostatic pressing, CIP)법을 행한 후, 최종적으로 얻어졌다. 또한 이렇게 제조되어 얻어진 green rod는 970 °C에서 5 시간 열처리를 거쳐 온도구배(G) 약 300 °C/cm를 갖는 국부용융성장로(zone-melting furnace)에서 온도 1085 °C, 성장속도(R) 시간당 2.5 mm로 일방향 성장 실험을 행하였다. 일방향 용융 성장이 끝난 고온복합초전도체는 450 °C의 온도에서 약 100시간에 걸쳐 산소 확산 열처리를 행하였고, 이후 XRD, 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용해 초전도체의 재료 특성을 평가하였으며, SQUID magnetometer를 이용해 초전도 특성을 평가하였다. 그림 1은 본 실험에 사용된 국부용융성장로의 장치도를 보여주는 것으로, 그림에서 보는 것과 같이 hot zone부위에서 높은 온도구배(G)를 얻을 목적으로 hot zone의 상, 하부에 chiller를 통해서 약 5 °C의 냉각수를 순환하도록 고안, 설계하여 제조되었다.

### 3. 결과 및 고찰

970 °C에서 5시간 열처리가 끝난 고온복합초전도체 green rod는 국부용융성장로에서 일방향 용융 성장 실험을 행하였다. 그림 2는 hot zone온도가 1085 °C 이고, 성장속도(R)가 2.5 mm/hr로 고온복합초전도체 green rod를 국부용융성장시킨 모

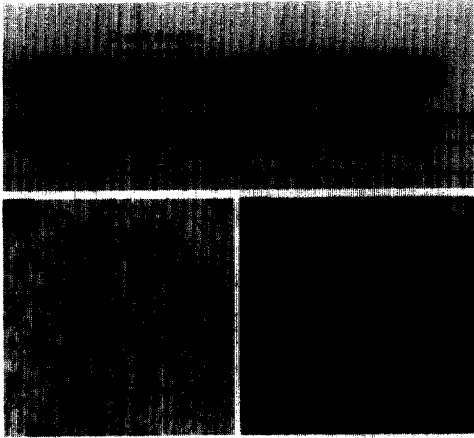


그림 2. 국부용융성장된 (Sm/Y)1.8고온복합 초전도체의 성장모습.

Fig. 2. Photograph of the (Sm/Y)1.8 composite sample grown by zone melt-textured growth.

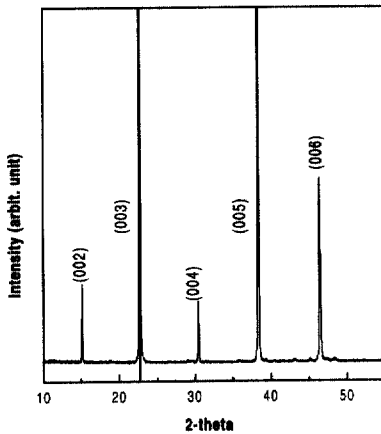


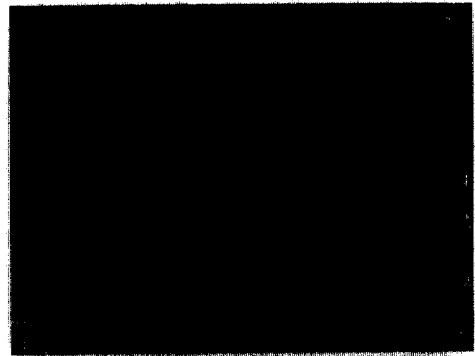
그림 3. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 X-ray 회절도.

Fig. 3. XRD pattern of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal, showing the near perfect c-axis orientation.

습을 보여주는 것으로, 외관상 양호하게 성장된 습을 보여주고 있다. 또한 -광학모현미경사진에서 보여주는 것과 같이, 다결정의 소결부로부터 용융 성장되는 경계면 선단의 모습을 볼 수 가 있으며, 초전도상인 (Sm/Y)123 matrix상 내에 잘 성장된 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 모습이 관찰되고 있다. 그림 3은 복합고온초전도체의 용융 성장후의 단결정 정도를 고찰하기 위한 목적으로 XRD회절분석을 나타낸 것으로, 거의 단결정급으로 c-축(001)으로 성장된 결과를 보여주고 있다.



(a)



(b)

그림 4. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초 전도체의 미세구조.

- (a) CeO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우,
- (b) CeO<sub>2</sub>가 첨가된 경우.

Fig. 4. SEM micrographs of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystals.

- (a) without CeO<sub>2</sub> , (b) with CeO<sub>2</sub> .

그림 4는 일방향으로 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 미세구조를 보여주는 것으로 첨가제인 CeO<sub>2</sub>의 첨가 여부에 대해 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions의 크기가 현저하게 작게 비교됨을 관찰할 수가 있었으며, 이러한 (Sm/Y)211 inclusions은 (Sm/Y)123 matrix내에 시편 전체적으로 고르게 분포되어 있는 결과를 보였다. CeO<sub>2</sub>가 미량 첨가된 시편의 경우, 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions의 크기가 미세하게 관찰되는 이유는 고온복합초전도체가 용융 성장될 때 CeO<sub>2</sub> 첨가제가 액상의 상태를 변화시키는 것으로 작용해 용융부의 선단으로부터 성장되는 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 기하학적 형상 및 크기를 제어하는 것으로 설명할 수 있다[8-10]. 또한 이러한 비초전도상 (Sm/Y)211 inclusions의 미세화는 최종적인 임계전류밀도의 영향에도 밀접한 관계가 있는 것으로 알려지고 있어, 이후의 초전도 특성의 물성평가에도 매우 유리하게 작용할 것으로 사료된다.

그림 5는 일방향으로 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 HR-TEM 및 SAED(selected-area electron diffraction patterns)분석 결과로, 123 / 211계면의 모습을 보여주고 있으며, 211 inclusion 및 123 matrix상 모두 거의 단결정급으로 성장되고 있음을 보이고 있다. 이는 온도구배가 매우 큰 용



그림 5. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 HR-TEM 모습 및 SAED 패턴.  
**Fig. 5.** HR-TEM image and SAED patterns of the as grown (Sm/Y)1.8 composite c-crystal.

융성장로의 사용과 최적의 성장속도가 이루어낸 결과라고 볼 수가 있다.

그림 6은 일방향 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전

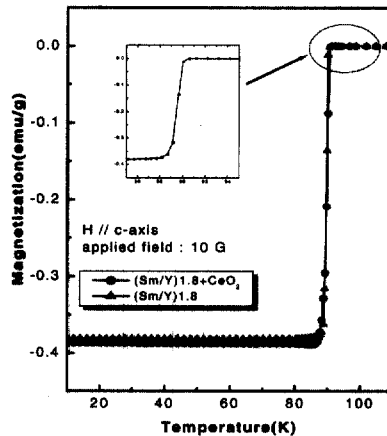


그림 6. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 대자율 대 온도 특성.  
**Fig. 6.** Magnetization vs. temperature of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal.

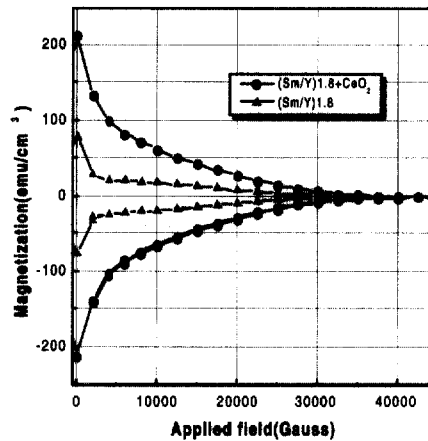


그림 7. 용융 성장된 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 인가된 자기장에 따른 대자율 특성.  
**Fig. 7.** M-H curves of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal .

도체의 zero field cooling 상태하에서 임계온도와 대자율(magnetization)과의 관계를 보이고 있는 것으로, onset  $T_c$ 가 90 K를 보이고 있으며, 또한 그 전이(transition)가 그림에서와 같이 급격한 임계온도 특성을 보여주는, 아주 양호한 특성을 보이고 있다. 그림 7은 (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 인가 자계에 따른 대자율의 정도를 77 K에서 c-축으로 평행하게 10 Gauss의 자계를 시편에 인가하면서 측정된 값을 보이는 것으로, 그림에서 보듯이 자계가 인가된 전 영역에 걸쳐  $CeO_2$ 가 첨가된 시편에서의 대자율이 첨가되지 않은 것과 비교해 월등히 큰 값을 보이고 있는 것을 관찰할 수가 있다. 이것은  $CeO_2$ 를 첨가한 시편의 초전도특성의 향상을 의미하는 것으로, 일반적으로 YB-CO 산화물계 고온초전도체에서 비초전도상인 211 inclusions의 크기가 작고 구상의 균일한 분포를 보이는 것이 시편 전체적으로 flux pinning효과를 증진시킨다고 알려져 있다 [8-12].

따라서 이러한 미세한 구형상의 (Sm/Y) 211 inclusions을 갖는 시편이 상대적으로 큰(Sm/Y) 211

inclusions을 갖는 시편과 비교해 결과적으로 초전도특성을 향상시킨 것으로 설명할 수 있다.  $CeO_2$  첨가된 시편의 미세구조 확인 결과, 간혹 액상의 존재가 확인되긴 했으나 시편 전체적으로 미세하고 균일하게 분포된 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusions이 초전도상인 (Sm/Y)123 matrix내에 고르게 분포되어있는 것을 관측할 수가 있었다. 그림 8은 이러한 고온복합초전도체의 임계전류밀도 값을 나타내는 것으로, 임계전류밀도의 값은 인가 자계에 따른 대자율 값( $emu/cm^3$ )으로부터 측정된 시편의 기하학적인 형상( $a \times b \times t$  : cm)에 따른 Critical Bean's model에 의해 계산되었다.  $CeO_2$ 가 미량 첨가된 시편의 경우 그 전류 밀도값이 첨가되지 않은 경우와 비교해 현저하게 큰 값을 보이고 있으며, 그림에서 보여주듯이 77 K, 0 tesla에서  $1 \times 10^5 A/cm^2$  급의 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는  $CeO_2$ 가 미량 첨가됨으로써 비초전도상인 (Sm/Y)211입자의 크기를 원형상으로 미세하게 초전도상에 분산되게 하여 결과적으로 초전도특성을 향상시키는 flux pinning site역할에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

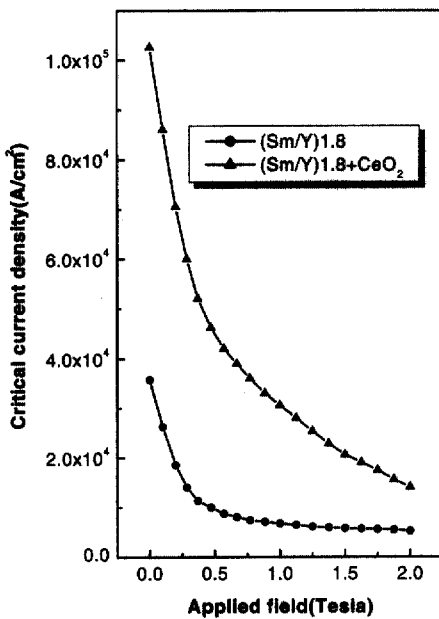


그림 8. (Sm/Y)1.8 고온복합초전도체의 임계전류 밀도 특성.

Fig. 8. Critical current density of the as grown (Sm/Y)1.8 composite crystal with / without  $CeO_2$  addition.

#### 4. 결론

(Sm/Y)<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>x</sub>의 조성을 갖는 고온복합초전도체를 국부용융성장법에 의해 대기중에서 일방향으로 용융 성장 시켰다. 비초전도상인 (Sm/Y)211 inclusion의 크기가 최종적으로 시편의 초전도성에 미치는 영향을 고찰해 볼 목적으로 비초전도상의 크기를 제어하는 효과로 알려진  $CeO_2$ 를 첨가해서 최종 물성을 평가해 비교, 분석하였다. 미세구조 분석 결과  $CeO_2$ 가 첨가된 시편의 211 inclusions의 크기가 첨가되지 않은 시편의 것보다 월등히 그 크기가 작게 관측되었다. 국부용융성장법으로 제조된 고온복합초전도체는 TEM에 의한 SAED 분석 결과, 거의 단결정급으로 용융성장된 모습을 확인할 수 있었다. 또한 초전도성을 보이는 임계온도는 두시편 공히 90 K 이상의 onset  $T_c$ 를 보였으며, 83 K이상에서 안정된 온도 특성을 나타냈다. 인가 자기장에 따른 대자율 특성을 평가한 결과,  $CeO_2$ 가 첨가된 시편의 대자율 특성이 첨가되지 않은 시편에 비해 인가된 자기장 영역 전체에 걸쳐 우수한 특성을 보였으며, 임계전류밀도값으로 환산한 결과 77 K, 0 tesla에서  $1 \times 10^5 A/cm^2$ 의 우수한 값을 보였다. 이러한 결과

는 향후 전개될 고온초전도용융산업에 그 응용이 가능하리라 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 신진교수연구과제(KRF-2000-E00147) 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 성태현, 한승호, 한상철, "Y-Ba-Cu-O 초전도체의 제조공정기술", 전기전자재료학회지, 11권 10호, p. 145, 1998.
- [2] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, M. Lanagan, and U. Balachandran, "Microstructure and critical current density of zone melt textured  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 14, p. 1455, 1990.
- [3] Donglu Shi, H. Krishnan, J. M. Hong, and D. Miller, "Transport critical current density and microstructure in extruded  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  wires processed by zone melting", J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 1, p. 228, 1990.
- [4] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo, "Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O", Supercond. Sci. Technol., Vol. 9, p. 1015, 1996.
- [5] N. V. N. Viswanath and T. Rajasekharan, "Refinement of insulating  $Sm_2BaCuO_5$  phase and its effect on  $J_c$  in melt processed  $SmBa_2Cu_3O_y$  system", Physica C, Vol. 298, p. 173, 1998.
- [6] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, and M. Murakami, "Melt processing for obtaining  $Nd-Ba_2Cu_3O_y$  superconductors with high  $T_c$  and large  $J_c$ ", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 5, p. 633, 1994.
- [7] M. Nakamura, C. Krauns, and Y. Shiohara, "Fabrication of single crystal of  $SmBa_2Cu_3O_x$  by the modified top-seed solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 6031, 1995.
- [8] C. J. Kim, H. W. Park, K. B. Kim, K. W. Lee, and G. W. Hong, "Preparation and critical current density of melt textured Y-Ba-Cu-O superconductor containing Fine  $Y_2BaCuO_5$  inclusions", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. L671, 1995.
- [9] M. P. Delamare, I. Monot, J. Wang, J. Pirovost, and G. Desgardin, "Influence of  $CeO_2$ ,  $BaCeO_3$  or  $PtO_2$  addition on the microstructure and the critical current density of melt processed YBCO samples", Supercond. Sci. Technol., Vol. 9, p. 534, 1996.
- [10] T. Meignan, A. Banerjee, J. Fultz, and P. J. McGinn, "Effects of Ce-based additions during texturing of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ", Physica C, Vol. 281, p. 109, 1997.
- [11] 노태형, 송정환, 장규철, 한이섭, 김소정, 구분급, 김호기, "부유대역 용융공고법으로 제조된  $YBa_2Cu_3O_x$  산화물초전도체의 미세구조와 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권 6호, p. 536, 1999.
- [12] 이현수, 강형곤, 임성훈, 한병성, "Ag와  $Y_2BaCuO_5$ 가 고온초전도체의 임계특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 11권 6호, p. 493, 1998.